

**Oxidation hair dye composition containing specific developer**

Patent Assignee: WELLA AG

Inventors: BRAUN H; CHASSOT L

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19812059	C1	19990923	DE 1012059	A	19980319	199944	B
EP 943614	A2	19990922	EP 99101073	A	19990125	199944	
JP 11292842	A	19991026	JP 9955629	A	19990303	200002	
US 6042620	A	20000328	US 99257713	A	19990225	200023	
BR 9901111	A	20000425	BR 991111	A	19990319	200033	
EP 943614	B1	20011212	EP 99101073	A	19990125	200204	
DE 59900520	G	20020124	DE 500520	A	19990125	200208	
			EP 99101073	A	19990125		
ES 2169573	T3	20020701	EP 99101073	A	19990125	200253	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1012059 A ( 19980319)

Patent Details					
Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19812059	C1		14	C07D-333/12	
EP 943614	A2	G		C07D-333/20	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11292842	A		24	C07D-207/335	
US 6042620	A			A61K-007/13	
BR 9901111	A			C09B-062/00	
EP 943614	B1	G		C07D-333/20	
Designated States (Regional): DE ES FR GB IT					
DE 59900520	G			C07D-333/20	Based on patent EP 943614
ES 2169573	T3			C07D-333/20	Based on patent EP 943614

**Abstract:**

DE 19812059 C1

NOVELTY Oxidation hair dye composition based on a developer-coupler combination contains a 2-furyl- or 2-thienyl-1,4-phenylenediamine derivative (I) as developer.

DETAILED DESCRIPTION The composition contains at least one 2-furyl- or 2-thienyl-1,4-phenylenediamine derivative of formula (I) as developer.

X=O or S;

R1-R4=H, 1-6C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl, 2-4C dihydroxyalkyl or (1-4C)alkoxy(1-2C)alkyl, at least one being H;

R5=H, halogen, 1-4C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl or 1-4C alkoxy;

R6, R8=H, OH, halogen, CN, 1-4C alkoxy, 1-6C alkyl, 1-4C alkylthio, SH, NO2, NH2, alkylamino, dialkylamino, CHO, COMe, COCF3, SiMe3, 1-4C hydroxyalkyl, 3-4C dihydroxyalkyl, CH=CR10, (CH2)pCOOR11, (CH2)pR12, C(R13)=NR14 or CH(R16)NR17R18;

p=1-4;

R7=H, halogen, 1-5C alkyl or CHO;

R8=H, 1-6C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl, phenyl or acetyl;

R10=H, OH, NO2, NH2, COOR11 or COMe;

R11, R13, R16=H or 1-4C alkyl;

R14, R17, R18=H, OH, 1-4C alkyl, 1-4C hydroxyalkyl, 3-4C dihydroxyalkyl, phenyl, aminophenyl or hydroxyphenyl.

USE For dyeing human hair.

ADVANTAGE Combinations of (I) and known couplers give a wide range of intense hair colors with good fastness, especially to washing and abrasion. (I) are readily water-soluble and have good storage stability.

pp; 14 DwgNo 0/0

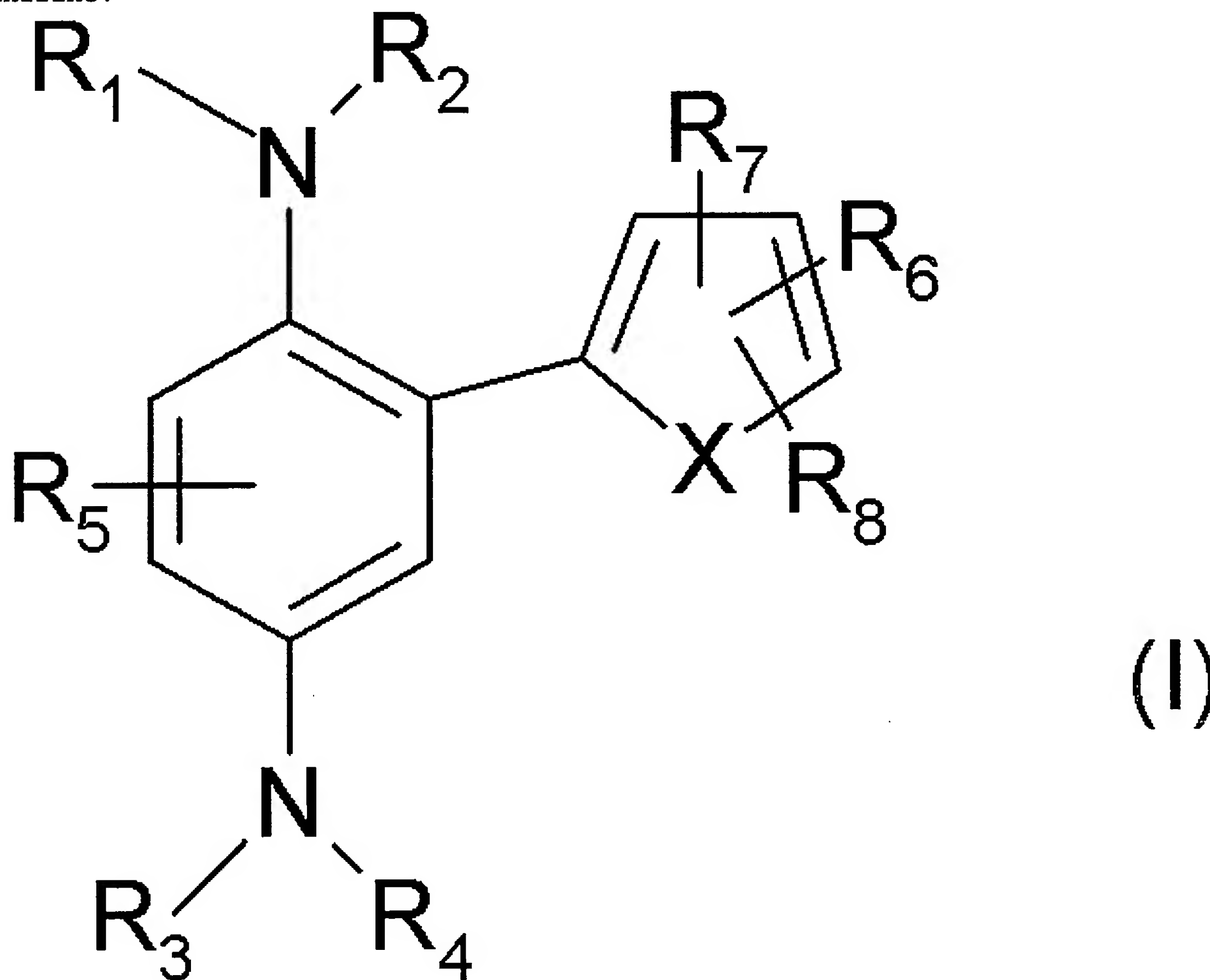
#### Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Developer: (I) is selected from 2,5-diamino-1-(3-chloro-2-thienyl)benzene, 2,5-diamino-1-(2-furfuryl)-benzene, 2,5-diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzene, 2,5-diamino-1-(3-formyl-2-thienyl)benzene, 2,5-diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzene and 2,5-diamino-1-(2-thienyl)-benzene and is present in an amount of 0.005-20 wt.%, optionally together with other developers selected from 1,4-diaminobenzene, 2,5-diaminotoluene, 2,5-diaminophenethyl alcohol, 4-aminophenol and its derivatives, 4,5-diaminopyrazole derivatives and tetraaminopyrimidines. Preferred Coupler: The coupler is selected from 2,6-diamino-pyridine, 2-amino-4-((2-hydroxyethyl)amino)-anisole, 2,4-diamino-1-fluoro-5-methylbenzene, 2,4-diamino-1-methoxy-5-methylbenzene, 2,4-diamino-1-ethoxy 5-methylbenzene, 2,4-diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methylbenzene, 2,4-di((2-hydroxyethyl)amino)-1,5-dimethoxybenzene, 2,3-diamino-6-methoxypyridine, 3-amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridine, 2,6-diamino-3,5-dimethoxy-pyridine, 3,5-diamino-2,6-dimethoxy-pyridine, 1,3-diaminobenzene, 2,4-diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzene, 2,4-diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzene, 1-(2-aminoethoxy)-2,4-diamino-benzene, 2-amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzene, 2,4-diaminophenoxyacetic acid, 3-(di(2-hydroxyethyl)aminol)-aniline, 4-amino-2-di((2-hydroxyethyl)amino)-1-ethoxy-benzene, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-((2-hydroxyethyl)amino)-aniline, 3-((2-aminoethyl)amino)-aniline, 1,3-di(2,4-diaminophenoxy)-propane, di(2,4-diaminophenoxy)-methane, 1,3-diamino-2,4-dimethoxybenzene, 2,6-bis(2-hydroxyethyl)amino-toluene, 4-hydroxyindole, 3-dimethylamino-phenol, 3-diethylamino-phenol, 5-amino-2-methylphenol, 5-amino-4-fluoro-2-methylphenol, 5-amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-amino-4-ethoxy-2-methylphenol, 3-amino-2,4-dichlorophenol, 5-amino-2,4-dichloro phenol, 3-amino-2-methylphenol, 3-amino-2-chloro 6-methyl-phenol, 3-amino-phenol, 2-((3-hydroxyphenyl)amino)-acetamide, 5-((2-hydroxyethyl)amino)-2-methyl-phenol, 3-((2-hydroxyethyl)amino)-phenol, 3-((2-methoxyethyl)amino)-phenol, 5-amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-((3-hydroxypropyl)amino)-2-methyl-phenol, 3-((2,3-dihydroxypropyl)amino)-2-methyl-phenol, 3-((2-hydroxyethyl)amino)-2-methyl-phenol, 2-amino-3-hydroxypyridine, 5-amino-4-chloro-2-methyl-phenol, 1-naphthol, 1,5-dihydroxynaphthalene, 1,7-dihydroxynaphthalene, 2,3-dihydroxynaphthalene, 2,7-dihydroxynaphthalene, 2-methyl-1-naphthol acetate, 1,3-dihydroxybenzene, 1-chloro-2,4-dihydroxybenzene, 2-chloro-1,3-dihydroxybenzene, 1,2-dichloro-

3,5-dihydroxy-4-methyl-benzene, 1,5-dichloro-2,4-dihydroxy-benzene, 1,3-dihydroxy-2-methyl-benzene, 3,4-methylenedioxy-phenol, 3,4-methylenedioxy-aniline, 5-((2-hydroxyethyl)amino)-1,3-benzodioxole, 6-bromo-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzene, 3,4-diamino-benzoic acid, 3,4-dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazine, 6-amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazine, 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone, 5,6-dihydroxy-indole, 5,6-dihydroxy-indoline, 5-hydroxy-indole, 6-hydroxy-indole, 7-hydroxy-indole and 2,3-indolinedione.

Preferred Composition: The composition contains a total of 0.005-20 wt.% developers and couplers, optionally together with direct dyes, and has a pH of 6.8-11.5. The composition is an aqueous or aqueous-alcoholic solution or a cream, gel or emulsion.

Preparation: The new compounds (I) can be prepared by a method analogous to that described in EP604353 for the synthesis of 4-dimethylamino-3-(2-furyl)-aniline.





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 0 943 614 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
22.09.1999 Patentblatt 1999/38

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C07D 333/20**, C07D 307/52,  
C07D 207/32, A61K 7/13

(21) Anmeldenummer: **99101073.7**

(22) Anmeldetag: **25.01.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU**  
**MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

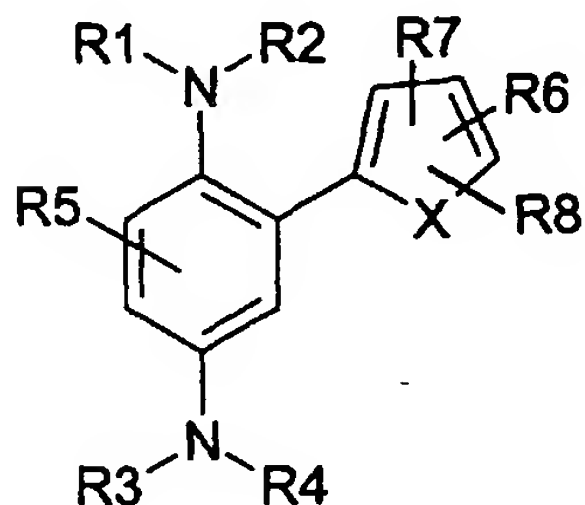
(30) Priorität: **19.03.1998 DE 19812059**

(71) Anmelder:  
**Wella Aktiengesellschaft**  
**64295 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Braun, Hans-Jürgen, Dr.**  
**3182 Überstorf (CH)**  
• **Chassot, Laurent, Dr.**  
**1724 Praroman (CH)**

(54) **Diaminobenzol-Derivate enthaltende Färbemittel sowie die Diaminobenzol-Derivate**

(57) p-Diaminobenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze,



(I)

sowie diese Verbindungen enthaltende Mittel zur oxidativen Färbung von Fasern.

EP 0 943 614 A2

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Mittel zum Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz p-Diaminobenzol-Derivate enthalten, sowie neue p-Diaminobenzol-Derivate.

[0002] Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen sind.

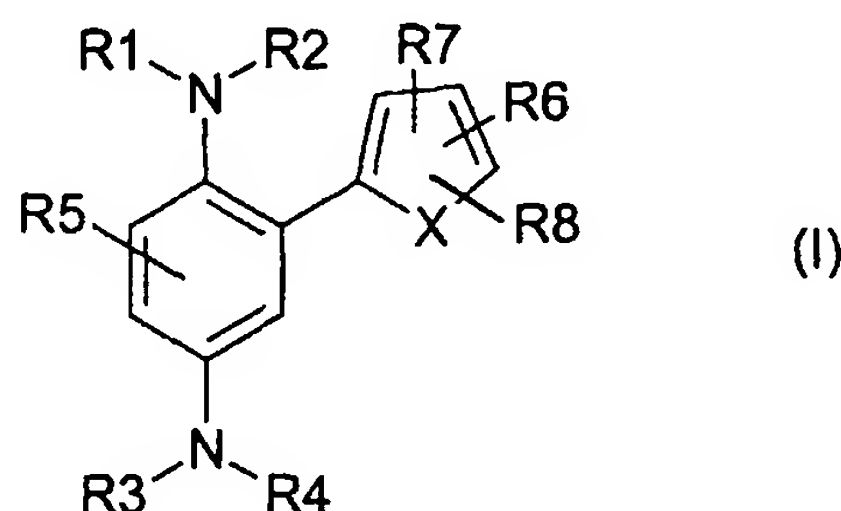
[0003] An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

[0004] Mit den derzeit eingesetzten Färbemitteln ist es jedoch nicht möglich, die vorgenannten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen.

[0005] Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

[0006] Hierzu wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bestimmte p-Diaminobenzol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklersubstanzen mit den meisten bekannten Kupplersubstanzen farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern, wie zum Beispiel Haaren, Pelzen, Federn oder Wolle, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminobenzol-Derivat der Formel (I)



45 worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtegliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;

R6 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyano-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercapto-Gruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR<sub>10</sub>-Gruppe, einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder



einer  $-(CH_2)_p$ -R12-Gruppe mit  $p=1,2,3$  oder  $4$ , einer  $-C(R13)=NR14$ -Gruppe oder einer  $C(R16)H-NR17R18$ -Gruppe sind;

R7 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer  $C_1$ - $C_6$  Alkylgruppe oder einer  $-C(O)H$ -Gruppe ist;

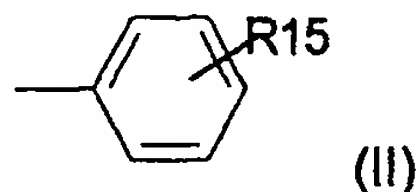
R9 gleich Wasserstoff, einer  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

R10 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer  $-CO_2R11$ -Gruppe oder einer  $-C(O)CH_3$ -Gruppe ist;

R11, R13 und R16 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe sind;

R12 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R14, R17 und R18 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, einer  $C_3$ - $C_4$ -Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



und

R15 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthalten.

[0008] Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise die folgenden Verbindungen genannt werden:

2,5-Diamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-methylamino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-methylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-dimethylamino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-dimethylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2(2-methoxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)methylamino-(2-thienyl)benzol, 2-Amino-5-methylamino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-methylamino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-dimethylamino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-dimethylamino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)methylamino-(2-furyl)benzol, 2-Amino-5-methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-dimethylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-dimethylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-di(2,3-dihydroxypropyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)methylamino-(pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-methylamino-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-methylamino-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-dimethylamino-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)benzol, 5-Amino-2-dimethylamino-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)benzol, 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-(1-methyl-1H-pyrrol-2-yl)benzol, 5-

5

10

**15**

20

23

[illegible]

**[0009]** Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder mehrere der Restgruppen R5, R6, R7 und R8 gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R1, R2, R3 und R4 gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und/oder (iii) R7 gleich



Wasserstoff und R6 gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl (insbesondere R6=R7=Wasserstoff) ist.

[0010] Insbesondere sind die folgenden Verbindungen zu nennen: 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol, 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chloro-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-methyl-pyrrol-2-yl)benzol und 2,5-Diamino-1-(3-formyl-2-thienyl)benzol.

[0011] Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

[0012] Das Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

[0013] Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diaminobenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

[0014] Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diaminopyrazol-Derivaten wie zum Beispiel 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

[0015] Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

[0016] Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschuß vorhanden sind.

[0017] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'imino-2",5"-cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminoben-

zol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'-amino-3'-methyl-phenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2'',5''cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

[0018] Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

[0019] Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrigalkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

[0020] Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolin-derivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

[0021] Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

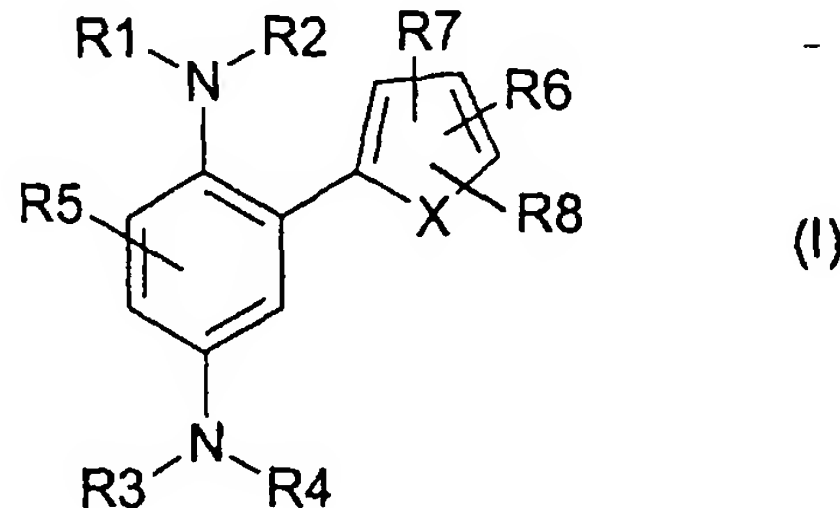
[0022] Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

[0023] Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie, zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

[0024] Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel mit einem Gehalt an Diaminobenzol-Derivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbtintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

[0025] Die in dem erfindungsgemäßen Mittel verwendeten Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit hoher Farbtintensität und ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtehttheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetritft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der vorstehend beschriebenen Färbemittel, auf.

5 [0026] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue Diaminobenzol-Derivat der Formel (I)



20 worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) -alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achthgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;

R6 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyano-  
gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> -Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercap-  
togruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-  
Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyal-  
kylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR<sub>10</sub>-Gruppe, einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder  
einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>12</sub>-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R<sub>13</sub>)=NR<sub>14</sub>-Gruppe oder einer C(R<sub>16</sub>)H-NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>-  
Gruppe sind;

R7 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe oder einer -C(O)H-Gruppe ist;

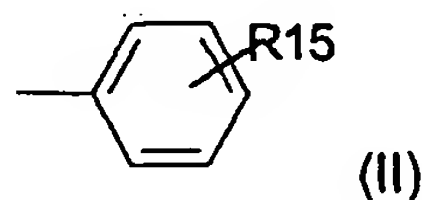
R9 gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

R<sub>10</sub> gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer -CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

R<sub>11</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

R<sub>12</sub> gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R<sub>14</sub>, R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



und

R<sub>15</sub> gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, unter der Bedingung, daß, wenn gilt X= Sauerstoff und R<sub>1</sub>= R<sub>2</sub>= Methyl, mindestens einer der Reste R<sub>3</sub> bis R<sub>8</sub> verschieden von Wasserstoff ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

[0027] Unter den neuen p-Diaminobenzol-Derivaten sind die Verbindungen der Formel (I), bei denen (i) eine oder mehrere der Restgruppen R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> und R<sub>8</sub> gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gleichzeitig Was-



serstoff bedeuten und/oder (iii) R7 gleich Wasserstoff und R6 gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl (insbesondere R6=R7=Wasserstoff) ist, bevorzugt.

[0028] Insbesondere sind die folgenden Verbindungen zu nennen: 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol, 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chloro-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-methyl-pyrrol-2-yl)benzol und 2,5-Diamino-1-(3-formyl-2-thienyl)benzol.

[0029] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise dem in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Verfahren oder aber in Analogie zu dem in der EP-OS 0 604 353 für die Synthese des 4-N,N-Dimethylamino-3-(2-furyl)-anilin beschriebenen Verfahren, erfolgen.

[0030] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

### Beispiele

#### Beispiele 1: Synthese von p-Diaminobenzolen der Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

##### A. Synthese von 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-brombenzol

[0031] 15,65g (0,07 mol) Brom-p-phenylendiamin-Hydrochlorid und 32,7 g (0,15 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 250 ml 2N Natriumhydroxide und 250 ml Trifluortoluol gelöst und auf 45 °C erwärmt. Die Reaktionsmischung wird 3 Tage gerührt. Schrittweise werden noch insgesamt 30 g (0,14 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat zugegeben. Anschließend wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal mit 100ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen.

Es werden 18,6 g (82 % der Theorie) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-brombenzol mit einem Schmelzpunkt von 130 °C erhalten.

##### B. Synthese von 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzolen und 2,5-Diamino-1-(2-furyl)-benzolen

[0032] 3,3 g (0,01 mol) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-brombenzol aus Stufe A und 0,013 mol der entsprechenden Borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 40 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 15 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zuge tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

##### a. 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0033]

Verwendete Borsäure: Thiophen-2-borsäure

Ausbeute: 1,6 g (61 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 235 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)



CHN-Analyse:			
(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	45,64	4,60	10,64
gefunden:	45,89	4,68	10,64

**b. 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol-dihydrochlorid**

[0034]

Verwendete Borsäure: Furan-2-borsäure  
 Ausbeute: 1,6 g ( 63 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub> )	% C	% H	% N
berechnet:	48,60	4,89	11,34
gefunden:	48,78	4,48	11,31

**c. 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid**

[0035]

Verwendete Borsäure: (3-Acetyl-2-Thienyl)-borsäure  
 Ausbeute: 1,98g ( 65 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	47,22	4,62	9,18
gefunden:	48,59	4,69	8,58

**d. 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid**

[0036]

Verwendete Borsäure: (3-Chlor-2-Thienyl)-borsäure  
 Ausbeute: 1,7g ( 56 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> ClS)	% C	% H	% N
berechnet:	40,45	3,73	9,41
gefunden:	40,56	3,81	9,41

e. 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol-dihydrochlorid

[0037]

Verwendete Borsäure: 1-tert-Butoxycarbonyl-pyrrol-2-borsäure

Ausbeute: 0.32g ( 13 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> )	% C	% H	% N
berechnet:	48.80	5.32	17.07
gefunden:	48.68	4.98	16.47

C. Synthese von N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-phenylborsäure

[0038] Die N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-phenylborsäure werden durch Umsetzung von N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-brombenzol mit tert-Butyllithium und Trimethylborate dargestellt. Die experimentelle Vorschrift dieser Herstellungsmethode wird von J. M. Tour und J. J. S: Lamba in J. Am. Chem. Soc.1994,116 Seite 11723 beschrieben.

D. Synthese von 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzolen

[0039] 0,035 g (0,0001 mol) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-1-phenylborsäure aus Stufe C und 0,00015 mol des entsprechenden Bromderivates werden unter Argon in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,005 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,000005 mol) und 0,13 ml 2N Kaliumcarbonat-lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zuge tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid

[0040]

Verwendete Bromderivat: 2-Brom-5-methylthiophen

Ausbeute: 0.025 g ( 71 % der Theorie)

Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

**b. 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid****[0041]**

5      Verwendete Bromderivat: 2-Brom-3-methylthiophen  
       Ausbeute: 0.025 g ( 80 % der Theorie)  
       Schmelzpunkt: 245 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

**c. 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol-dihydrochlorid**

10

**[0042]**

      Verwendete Bromderivat: 2-Brom-5-nitrothiophen  
       Ausbeute: 0.025 g ( 71 % der Theorie)  
 15      Masspektren  $MH^+$  205 (100)

**Beispiel 2: Synthese von 2-N-substituierten-Amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzolen (Allgemeine Synthesevorschrift)****A. Synthese von 2-Fluor-5-nitro-1-(2-thienyl)-benzol**

20

**[0043]** 1,75 g (0,01 mol) 1-Chlor-2-fluoro-5-nitrobenzol und 0,013 mol Thiophen-2-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt. Es werden 1,24 g (56 % der Theorie) 2-Fluor-5-nitro-1-(3-thienyl)-benzol mit einem Schmelzpunkt von 65 °C erhalten.

**B. Synthese von 2-N-substituierten 2-Amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzolen**

30

**[0044]** 0,56 g (0,0025 mol) 2-Fluor-5-nitro-1-(3-thienyl)-benzol aus Stufe A und 5 ml des entsprechenden Amins werden in 5 ml Ethanol gelöst. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 50 g Eis gegossen, mit Essigsäureethylester extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethanol (50:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoff-menge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zugegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

40

**a. 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid****[0045]**

45      Verwendetes Amin: Dimethylamin  
       Ausbeute: 0,58 g (77 % der Theorie)  
       Schmelzpunkt: 232 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

50

CHN-Analyse:			
(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	49,48	5,54	9,61
gefunden:	48,65	5,48	9,39

55

b. 2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0046]

5 Verwendetes Amin: Pyrrolidin  
 Ausbeute: 0,69 g (69 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 205 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

10

CHN-Analyse:			
(C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	52,99	5,72	8,83
gefunden:	52,58	5,93	8,59

15

c. 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

20 [0047]

Verwendetes Amin: Diethanolamin  
 Ausbeute: 0,76 g (87 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

25

CHN-Analyse:			
(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	47,86	5,74	7,97
gefunden:	47,65	5,67	7,83

30

35 d. 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0048]

40 Verwendetes Amin: Ethanolamin  
 Ausbeute: 0,95 g (87 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

45

CHN-Analyse:			
(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	46,91	5,25	9,12
gefunden:	47,1	5,32	9,16

50

e. 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0049]

55

Verwendetes Amin 2-Methoxyethylamin  
 Ausbeute: 0,60 g (79 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)



CHN-Analyse:			
(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OS)	% C	% H	% N
berechnet:	48,60	5,65	8,72
gefunden:	51,00	6,37	8,08

f. 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid

[0050]

Verwendetes Amin 2,3-Dihydroxypropylamin  
 Ausbeute: 0,71 g (85 % der Theorie)  
 Schmelzpunkt: 208 °Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

CHN-Analyse:			
(C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	46,3	5,38	8,31
gefunden:	48,80	6,21	8,20

**Beispiel 3:** Synthese von 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol

[0051] 1,87 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-methyl-4-nitroanilin und 0,013 mol Thiophen-2-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoff-menge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zuge-  
 tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Ausbeute: 0,2 g (10 % der Theorie)

CHN-Analyse:			
(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S)	% C	% H	% N
berechnet:	47,66	5,09	10,11
gefunden:	44,64	5,58	10,57

**Beispiel 4:** Synthese von 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol

[0052] 1,87 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-methoxy-4-nitroanilin und 0,013 mol Thiophen-2-borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonat-lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter

Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (20:1) gereinigt.

Das so erhaltene Produkt wird in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10 %ig) bei 50 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoff-menge wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 5 ml einer 2,9 molaren ethanolischen Salzsäurelösung zuge-  
tropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

Ausbeute: 0,53 g (30 % der Theorie)

CHN-Analyse:			
(C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> OS)	% C	% H	% N
berechnet:	45,06	4,81	9,55
gefunden:	42,92	5,29	9,26

#### Beispiele 5 bis 71: Haarfärbemittel

[0053] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,0125 mol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1
0,0125 mol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Isopropanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0g	Wasser

[0054] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1:**

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
5	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
6	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	m-Aminophenol	dunkelgrau
7	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
8	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
9	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol	dunkelblond
10	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diaminobenzol	dunkelblau
11	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1-Naphthol	dunkelrotblau
12	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-Hydroxy-1,3-benzodioxol	dunkelblond
13	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol	dunkelrotblau
14	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)pyridin*2HCl	dunkelblau

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
15	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Di-(2,4-diamino-phenoxy)propan*4H I	dunkelblau
16	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	dunkelblau
17	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	blond
18	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-((2-hydroxyethyl)-amino)2-methyl-phenol	rot
19	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,5-Dihydroxy-naphthalin	blau
20	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	1,7-Dihydroxy-naphthalin	rot blau
21	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-((2-Hydroxyethyl)-amino)-1,3-bezodioxol*HCl	dunkelblond
22	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	Essigsäure-(2-methyl-naphthalin-1-yl)-ester	violet
23	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5,6-Dihydroxy-1H-indol	blond



**Tabelle 1** (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
24	2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
25	2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol*2HCl	m-Aminophenol	dunkelgrau
26	2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
27	2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
28	2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
29	2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol*2HCl	m-Aminophenol	dunkelgrau
30	2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
31	2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
32	2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau

**Tabelle 1** (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
33	2,5-Diamino-1-(3-chlor- 2-thienyl)benzol*2HCl	m-Aminophenol	dunkelgrau
34	2,5-Diamino-1-(3-chlor- 2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl- phenol	rot
35	2,5-Diamino-1-(3-chlor- 2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
36	2-Di(2-Hydroxyethyl)- amino-5-amino-1-(2- thienyl)benzol*2HCl	2-Amino-4-(2- hydroxyethyl)-amino- anisolsulfat	blaurot
37	2-Di(2-Hydroxyethyl)- amino-5-amino-1-(2- thienyl)benzol*2HCl	3-Aminophenol	grau
38	2-Di(2-Hydroxyethyl)- amino-5-amino-1-(2- thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl- phenol	rot
39	2-Di(2-Hydroxyethyl)- amino-5-amino-1-(2- thienyl)benzol*2HCl	1,3-Dihydroxy- benzol	blond
40	2-Pyrrolidino-5-amino- 1-(2-thienyl)benzol *2HCl	2-Amino-4-(2- hydroxyethyl)-amino- anisolsulfat	blau
41	2-Pyrrolidino-5-amino- 1-(2-thienyl)benzol *2HCl	3-Aminophenol	grau

**Tabelle 1: (Fortsetzung)**

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
42	2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methylphenol	rot
43	1,3-Dihydroxybenz2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	1,3-Dihydroxybenzol	blond
44	2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
45	2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	3-Aminophenol	grau
46	2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	5-Amino-2-methylphenol	rot
47	2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol *2HCl	1,3-Dihydroxybenzol	blond
48	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
49	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	3-Aminophenol	grau
50	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	5-Amino-2-methylphenol	rot

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
51	2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	1,3-Dihydroxybenzol	blond
52	2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
53	2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	3-Aminophenol	grau
54	2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	5-Amino-2-methylphenol	rot
55	2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	1,3-Dihydroxybenzol	blond
56	2-(2,3-Dihydroxypropyl)-amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
57	2-(2,3-Dihydroxypropyl)-amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	3-Aminophenol	grau



Tabelle 1: (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
58	2-(2,3-Dihydroxypropyl)-amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	5-Amino-2-methylphenol	rot
59	2-(2,3-Dihydroxypropyl)-amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl	1,3-Dihydroxybenzol	blond
60	2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol-dihydrochlorid	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
61	2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol-dihydrochlorid	3-Aminophenol	grau
62	2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol-dihydrochlorid	5-Amino-2-methylphenol	rot
63	2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol-dihydrochlorid	1,3-Dihydroxybenzol	blond
64	2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
65	2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	3-Aminophenol	blau-grün
66	2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	5-Amino-2-methylphenol	violett

Tabelle 1: (Fortsetzung)

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
67	2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	1,3-Dihydroxy-benzol	violett
68	2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	2-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	blau
69	2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	3-Aminophenol	grau
70	2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
71	2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol-dihydrochlorid	1,3-Dihydroxy-benzol	blond

40 Beispiele 72 bis 83: Haarfärbemittel

[0055] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

45  
50  
55

0,0000125 mol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 2
0,0000125 mol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 2
0,01g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
0,01g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
0,01g	Ethanol
0,003 g	Ascorbinsäure
ad 1,0 g	Wasser

[0056] 1 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 1 g einer 6prozentigen Was-

serstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

5

Tabelle 2

10

15

20

25

30

35

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I)	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
72	2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)benzol	dunkelblau
73	2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	1-Naphtol	blau
74	2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
75	2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
76	2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)benzol	dunkelblau
77	2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	1-Naphtol	blau
78	2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
79	2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond
80	2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol*2HCl	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)benzol	dunkelblau
81	2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol*2HCl	1-Naphtol	blau
82	2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol*2HCl	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
83	2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol*2HCl	Resorcin	dunkelblond

40 Beispiele 84 bis 124: Haarfärbemittel

[0057] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

45

50

55

0,000625 mol	Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 3
0,000625 mol	Entwicklersubstanz gemäß Tabelle 3
0,001250 mol	Kupplersubstanz gemäß Tabelle 3
10,0 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,0 g	Isopropanol
0,3 g	Ascorbinsäure
ad 100,0 g	Wasser

[0058] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

**Tabelle 3:**

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
84	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
85	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	blond
86	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	5-((2-Hydroxyethyl)-amino)-1,3-benzodioxol-hydrochlorid	dunkelblond - olivgrün
87	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diaminobenzol	5-Amino-2-methyl-phenol	rotblau
88	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	3-Amino-phenol	grau

**Tabelle 3** (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
89	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-benzol	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	dunkelblau
90	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diaminobenzol	1,3-Dihydroxy-benzol	blond
91	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
92	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	blond
93	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	5-((2-Hydroxyethyl)amino)-1,3-benzodioxol*HCl	dunkelblond - olivgrün
94	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	5-Amino-2-methyl-phenol	violett
95	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	3-Amino-phenol	grau-rot
96	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	dunkelblau



**Tabelle 3** (Fortsetzung)

<b>Beispiel</b>	<b>Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz</b>	<b>Kupplersubstanz</b>	<b>erhaltene Färbung</b>
<b>97</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 1,4-Diamino-2-methyl-benzol	1,3-Dihydroxy-benzol	blond
<b>98</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Di(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
<b>99</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Di(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	braun
<b>100</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Di(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat	5-((2-Hydroxyethyl)amino)-1,3-benzodioxol*HCl	dunkelblond - olivgrün
<b>101</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Di(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat	5-Amino-2-methyl-phenol	violett
<b>102</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Di(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat	3-Amino-phenol	grau-blau

**Tabelle 3** (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
103	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Di-(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	dunkelblau
104	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Di-(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat	1,3-Dihydroxy-benzol	blond
105	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	violett
106	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	blond
107	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	5-((2-Hydroxy-ethyl)amino)-1,3-benzodioxol*HCl	blond - olivgrün
108	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	5-Amino-2-methyl-phenol	rot

**Tabelle 3** (Fortsetzung)

<b>Beispiel</b>	<b>Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz</b>	<b>Kupplersubstanz</b>	<b>erhaltene Färbung</b>
<b>109</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	3-Amino-phenol	braun
<b>110</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	dunkelblau
<b>111</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4-Amino-phenol	1,3-Dihydroxy-benzol	blond
<b>112</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimindin-sulfat	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelblau
<b>113</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimindin-sulfat	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	rot
<b>114</b>	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimindin-sulfat	5-((2-Hydroxy-ethyl)amino)-1,3-benzodioxol*HCl	grau-grün

**Tabelle 3** (Fortsetzung)

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
115	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimindin-sulfat	5-Amino-2-methyl-phenol	violett
116	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimindin-sulfat	3-Amino-phenol	braun
117	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimindin-sulfat	1,3-Dihydroxy-benzol	hellbraun
118	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-sulfat	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat	dunkelviolett
119	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-sulfat	1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol	hellrot

Tabelle 3 (Fortsetzung)

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Beispiel	Entwicklersubstanz der Formel (I) / Entwicklersubstanz	Kupplersubstanz	erhaltene Färbung
120	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-sulfat	5-((2-Hydroxy-ethyl)amino)-1,3-benzodioxol*HCl	braun-rot
121	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-sulfat	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
122	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-sulfat	3-Amino-phenol	rot
123	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-sulfat	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol	violett
124	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)-benzol*2HCl / 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol-sulfat	1,3-Dihydroxy-benzol	hellrot

Beispiel 125: Haarfärbemittel

[0059] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,160 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
---------	--------------------------------------



# EP 0 943 614 A2

(fortgesetzt)

0,160 g	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol*sulfat
0,137 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,100 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,100 g	2-Amino-5-methyl-phenol
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

[0060] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine blonde Färbung erhalten.

## Beispiel 126: Haarfärbemittel

[0061] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

0,320 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
0,300 g	5-Amino-2-methylphenol
0,600 g	4-Amino-3-methylphenol
0,600 g	4-Amino-phenol
0,100 g	$\alpha$ -Naphtol
0,200 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

[0062] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine rote Färbung erhalten.

## Beispiel 127: Haarfärbemittel

[0063] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

5

10

15

20

25

0,320 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
0,040 g	5-Amino-2-methylphenol
0,090 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
0,030 g	3-Aminophenol
0,030 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,100 g	4-Amino-5-methylphenol
0,200 g	2-Amino-3-methylphenol
0,100 g	2-Amino-6-methylphenol-hydrochlorid
0,010 g	4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
0,020 g	2-Amino-4,6-dinitrophenol
0,100 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

30 [0064] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

35 Beispiel 128: Haarfärbemittel

[0065] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

40

45

50

55

0,320 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
0,040 g	5-Amino-2-methylphenol
0,050 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
0,030 g	3-Aminophenol
0,030 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,100 g	4-Amino-5-methylphenol
0,200 g	2-Amino-3-methylphenol
0,100 g	2-Amino-6-methylphenol-hydrochlorid
0,010 g	4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin
0,020 g	2-Amino-4,6-dinitrophenol
0,100 g	2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol

(fortgesetzt)

10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

5

10 [0066] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

15 **Beispiel 129: Haarfärbemittel**

[0067] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

20

0,220 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
0,100 g	1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol*sulfat
0,020 g	5-Amino-2-methylphenol
0,010 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
0,004 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
0,020 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,008 g	4-Amino-3-methylphenol
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

25

30

35

40

[0068] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

45

**Beispiel 130: Haarfärbemittel**

[0069] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

50

0,220 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
0,100 g	4-Di-(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat
0,020 g	5-Amino-2-methylphenol
0,010 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol

55

(fortgesetzt)

5

10

15

0,015 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
0,020 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,008 g	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

20

[0070] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

Beispiel 131: Haarfärbemittel

25

[0071] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

30

35

40

45

0,320 g	2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol*2HCl
0,020 g	5-Amino-2-methylphenol
0,010 g	1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol
0,015 g	2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat
0,020 g	1,3-Dihydroxy-benzol
0,040 g	1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol
0,008 g	4-Amino-2-(aminomethyl)phenol-dihydrochlorid
10,000 g	Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)
10,000 g	Isopropanol
0,300 g	Ascorbinsäure
ad 100,000 g	Wasser

50

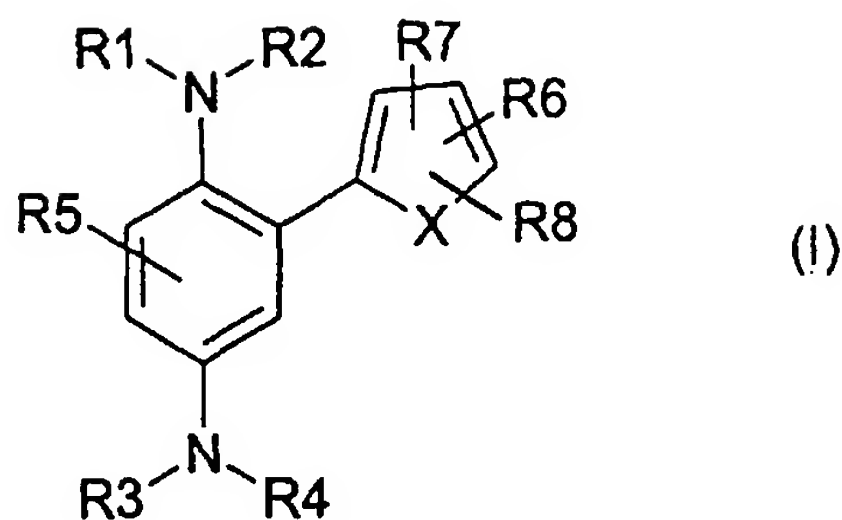
[0072] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

[0073] Alle Gewichtsangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

Patentansprüche

55

1. Mittel zum oxidativen Färben von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwicklersubstanz mindestens ein Diaminobenzol-Derivat der Formel (I)



15 worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>) -alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achthgliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;

R6 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> -Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR10-Gruppe, einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R11 -Gruppe oder einer (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R12-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R13)=NR14-Gruppe oder einer C(R16)H-NR17R18-Gruppe sind;

R7 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe oder einer -C(O)H-Gruppe ist;

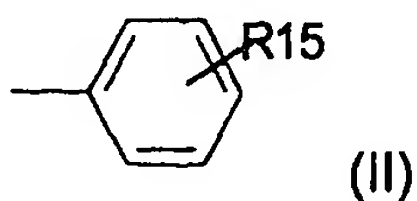
R9 gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

R10 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer -CO<sub>2</sub>R11-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

R11, R13 und R16 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

R12 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R14, R17 und R18 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



und

R15 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) einer oder mehrere der Reste R5 bis R8 gleich Wasserstoff sind.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) die Reste R1, R2, R3 und R4 gleich Wasserstoff sind.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) R7 gleich Wasserstoff und



R6 gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl ist.

5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel (I) die Reste R7 und R6 gleich Wasserstoff sind.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ausgewählt ist aus 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol, 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chloro-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-methyl-pyrrol-2-yl)benzol und 2,5-Diamino-1-(3-formyl-2-thienyl)benzol.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplersubstanz ausgewählt ist aus 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diaminobenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoessäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es außer dem 1,4-Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklersubstanz, welche ausgewählt ist aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, 4,5-Diaminopyrazolderivaten und Tetraaminopyrimidinen, enthält.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Oxidationsfärbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.,

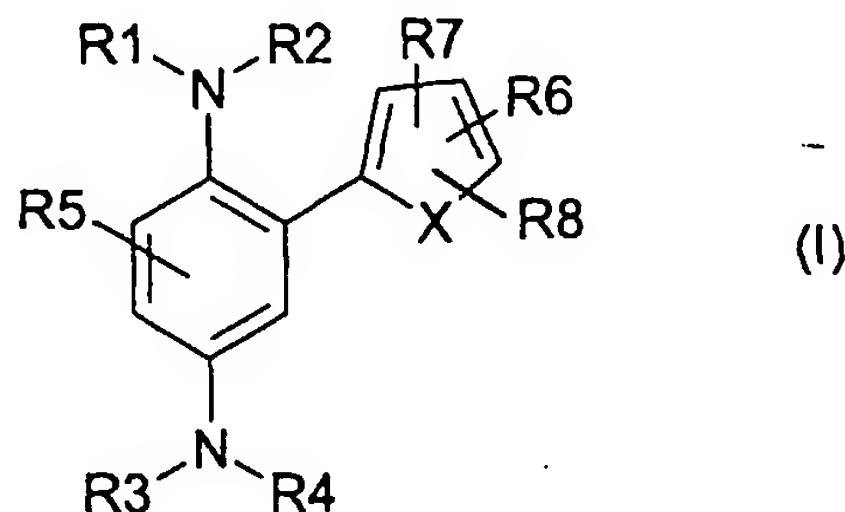
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.

12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 aufweist.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels oder einer Emulsion vorliegt.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfärbemittel ist.

15. Diaminobenzol-Derivat der Formel (I)



worin

X gleich Sauerstoff, Schwefel, Selen oder N-R9 ist;

R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkylgruppe darstellen oder R1 und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtegliedrigen aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens 2 der Reste R1 bis R4 Wasserstoff darstellen;

R5 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> -Hydroxyalkylgruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe ist;

R6 und R8 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> -Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, einer Mercaptogruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer Alkylaminogruppe, einer Dialkylaminogruppe, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, einer -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe, einer -CH=CHR<sub>10</sub>-Gruppe, einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder einer -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R<sub>12</sub>-Gruppe mit p=1,2,3 oder 4, einer -C(R<sub>13</sub>)=NR<sub>14</sub>-Gruppe oder einer C(R<sub>16</sub>)H-NR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>-Gruppe sind;

R7 gleich Wasserstoff, einem Halogenatom, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Alkylgruppe oder einer -C(O)H-Gruppe ist;

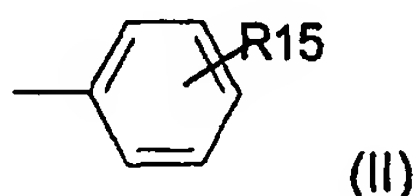
R9 gleich Wasserstoff, einer C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer Phenylgruppe oder einer Acetylgruppe ist;

R<sub>10</sub> gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer -CO<sub>2</sub>R<sub>11</sub>-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

R<sub>11</sub>, R<sub>13</sub> und R<sub>16</sub> unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

R<sub>12</sub> gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R<sub>14</sub>, R<sub>17</sub> und R<sub>18</sub> unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel (II) sind



und

R<sub>15</sub> gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist, unter der Bedingung, daß, wenn gilt X= Sauerstoff und R<sub>1</sub>= R<sub>2</sub>= Methyl, mindestens einer der Reste R<sub>3</sub> bis R<sub>8</sub> verschieden von Wasserstoff ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.

16. p-Diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß (i) eine oder mehrere der Restgruppen R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 und R8 gleich Wasserstoff sind und/oder (ii) R1, R2, R3 und R4 gleichzeitig Wasserstoff bedeuten und/oder (iii) R7 gleich Wasserstoff und R6 gleich Wasserstoff, -C(O)H, -C(O)CH<sub>3</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl ist.

5

17. p-Diaminobenzol-Derivat nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß es ausgewählt ist aus 2,5-Diamino-1-(2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(2-furyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chlor-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-H-pyrrol-2-yl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(5-methyl-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(3-nitro-2-thienyl)benzol, 2-Dimethylamino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Pyrrolidino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-Di(2-Hydroxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Hydroxy-ethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methoxy-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-4-methyl-1-(2-thienyl)-benzol, 2,5-Diamino-1-(3-chloro-2-thienyl)benzol, 2,5-Diamino-1-(1-methyl-pyrrol-2-yl)benzol und 2,5-Diamino-1-(3-formyl-2-thienyl)benzol.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55